

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-219928
(43)Date of publication of application : 08.08.2000

(51)Int.CI. C22C 19/00
C22C 1/00
C22F 1/02
// C22F 1/00
H01M 4/38

(21)Application number : 11-023977 (71)Applicant : MITSUI MINING & SMELTING CO LTD
(22)Date of filing : 01.02.1999 (72)Inventor : YASUDA KIYOTAKA
SAKAI MINORU
OKIFUJI TAKASHI

(54) HYDROGEN STORAGE ALLOY AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a hydrogen storage alloy and a method for producing it in which, more in detail, a use ratio of cobalt is made extremely small, and Fe is used as an indispensable element, and the production cost is made inexpensive.

SOLUTION: This AB5 type hydrogen storage alloy has a crystal structure of a CaCu5 type, in which A denotes Mm(misch metal), B denotes Ni_aMn_bAl_cCod_dFee_e, and a compositional ratio has the following relation, with provide, in Ni_aMn_bAl_cCod_dFee_e, $4.05 \leq a \leq 4.3$, $0.2 \leq b \leq 0.5$, $0.25 \leq c \leq 0.4$, $b+c \leq 0.8$, $0 \leq d \leq 0.3$, $0.1 \leq e \leq 0.3$, and $5.1 \leq a+b+c+d \leq 5.3$.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-219928

(P2000-219928A)

(43)公開日 平成12年8月8日(2000.8.8)

| (51)Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | マークド(参考) |
|--------------------------|-------|--------------|-------------|
| C 22 C 19/00 | | C 22 C 19/00 | F 5 H 0 0 3 |
| 1/00 | | 1/00 | N |
| C 22 F 1/02 | | C 22 F 1/02 | |
| // C 22 F 1/00 | 6 9 1 | 1/00 | 6 9 1 B |
| | | | 6 9 1 C |

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平11-23977

(22)出願日 平成11年2月1日(1999.2.1.)

(71)出願人 000006183
三井金属鉱業株式会社
東京都品川区大崎1丁目11番1号
(72)発明者 安田 清隆
広島県竹原市港町1丁目8番11号
(72)発明者 酒井 実
広島県竹原市塩町3丁目3-5 コスモハイツ101
(72)発明者 沖藤 貴嗣
広島県豊田郡安芸津町風早895-100
(74)代理人 100078499
弁理士 光石 俊郎 (外1名)
Fターム(参考) 5H003 AA02 AA04 BB02 BD03 BD04

(54)【発明の名称】 水素吸蔵合金及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 水素吸蔵合金及びその製造方法に関し、より詳しくはコバルトの使用割合を極めて少なくし且つFeを必須として製造費用を安価にするように図った水素吸蔵合金及びその製造を提供することを課題とする。

【解決手段】 CaCu₅型の結晶構造を有するAB₅型の水素吸蔵合金であって、AがMm(ミッシュメタル)であり、BがNi_aMn_bAl_cCo_dFe_eであると共に、組成割合が下記関係を有するものである。但し、Ni_aMn_bAl_cCo_dFe_e中、4.05≤a≤4.3、0.2≤b≤0.5、0.25≤c≤0.4、b+c≤0.8、0≤d≤0.3、0.1≤e≤0.3、5.1≤a+b+c+d≤5.3である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 CaCu_5 型の結晶構造を有する AB_5 型の水素吸蔵合金であって、 A が Mm (ミッショメタル) であり、 B が $\text{Ni}_a \text{Mn}_b \text{Al}_c \text{Co}_d \text{Fe}_e$ であると共に、組成割合が下記関係を有するものであることを特徴とする水素吸蔵合金。但し、 $\text{Ni}_a \text{Mn}_b \text{Al}_c \text{Co}_d \text{Fe}_e$ 中、
 $4.05 \leq a \leq 4.3$ 、
 $0.2 \leq b \leq 0.5$ 、
 $0.25 \leq c \leq 0.4$ 、
 $b + c \leq 0.8$ 、
 $0 \leq d \leq 0.3$ 、
 $0.1 \leq e \leq 0.3$ 、
 $5.1 \leq a+b+c+d \leq 5.3$

【請求項2】 CaCu_5 型の結晶構造を有する AB_5 型の水素吸蔵合金であって、 A が Mm (ミッショメタル) であり、 B が $\text{Ni}_a \text{Mn}_b \text{Al}_c \text{Co}_d \text{Fe}_e \text{Cu}_f$ であると共に、組成割合が下記関係を有するものであることを特徴とする水素吸蔵合金。但し、 $\text{Ni}_a \text{Mn}_b \text{Al}_c \text{Co}_d \text{Fe}_e \text{Cu}_f$ 中、
 $4.1 \leq a \leq 4.3$ 、
 $0.2 \leq b \leq 0.5$ 、
 $0.25 \leq c \leq 0.4$ 、
 $b + c \leq 0.8$ 、
 $0 \leq d \leq 0.3$ 、
 $0.1 \leq e \leq 0.3$ 、
 $0.05 \leq f \leq 0.2$ 、
 $5.1 \leq a+b+c+d \leq 5.3$ 、
 $0.1 \leq e + f \leq 0.3$
 $5.1 \leq a+b+c+d \leq 5.3$

【請求項3】 請求項1又は2において、上記c軸の格子長が $406.4 \sim 407.4 \text{ pm}$ の範囲であることを特徴とする水素吸蔵合金。

【請求項4】 水素吸蔵合金を加熱溶解し、これを鋳造した後、不活性ガス雰囲気中で熱処理し、下記一般式で表される CaCu_5 型の結晶構造を有する AB_5 型水素吸蔵合金を製造する方法であって、熱処理条件が $1060^\circ\text{C} \sim 1120^\circ\text{C}$ で少なくとも $1 \sim 6$ 時間であることを特徴とする水素吸蔵合金の製造方法。

一般式

$\text{MmNi}_a \text{Mn}_b \text{Al}_c \text{Co}_d \text{Fe}_e$
 但し、 Mm はミッショメタル、
 $4.05 \leq a \leq 4.3$ 、
 $0.2 \leq b \leq 0.5$ 、
 $0.25 \leq c \leq 0.4$ 、
 $b + c \leq 0.8$ 、
 $0 \leq d \leq 0.3$ 、
 $0.1 \leq e \leq 0.3$ 、
 $5.1 \leq a+b+c+d \leq 5.3$

【請求項5】 水素吸蔵合金を加熱溶解し、これを鋳造した後、不活性ガス雰囲気中で熱処理し、下記一般式で

表される CaCu_5 型の結晶構造を有する AB_5 型水素吸蔵合金を製造する方法であって、熱処理条件が $1060^\circ\text{C} \sim 1120^\circ\text{C}$ で少なくとも $1 \sim 6$ 時間であることを特徴とする水素吸蔵合金の製造方法。

一般式

$\text{MmNi}_a \text{Mn}_b \text{Al}_c \text{Co}_d \text{Fe}_e \text{Cu}_f$
 但し、 Mm はミッショメタル、
 $4.1 \leq a \leq 4.3$ 、
 $0.2 \leq b \leq 0.5$ 、
 $0.25 \leq c \leq 0.4$ 、
 $b + c \leq 0.8$ 、
 $0 \leq d \leq 0.3$ 、
 $0.1 \leq e \leq 0.3$ 、
 $0.05 \leq f \leq 0.2$ 、
 $5.1 \leq a+b+c+d \leq 5.3$ 、
 $0.1 \leq e + f \leq 0.3$

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、水素吸蔵合金及びその製造方法に関し、より詳しくはコバルトの使用割合を極めて少なくし且つ Fe を必須として製造費用を安価にすることに図ったものである。

【0002】

【従来の技術】 $\text{Ni}-\text{MH}$ (Metal Hydride) 二次電池において、水素負極に用いる水素吸蔵合金として、従来から La , Ce , Pr , Nd , Sm 等のランタン系元素の混合物であるミッショメタル (以下「 Mm 」という) と Ni の一部を種々の元素で置換した Ni 基合金が広く用いられている。

【0003】 その中において、コバルト (Co) を含む水素吸蔵合金は、水素吸蔵量、耐微粉化特性及び耐食性のいずれにも優れている。このため、現在 $\text{Ni}-\text{MH}$ 電池の負極合金として大量に使用されているものには Co の含有量が 10 重量%程度含有されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、 Co の含有率が高いとそれだけ製造コストが高くなり、近年製造コストの面から問題視されている。特に、電気自動車用電源 (EV: Electric vehicle) 等の大型電池への適用や $\text{Ni}-\text{MH}$ 電池のさらなる市場の増大に対しては、電池負極材料の選定が大きな割合を占め、問題がある。

【0005】 本発明は、上記問題に鑑み、コバルトの使用割合を極めて少なくし且つ安価な Fe を必須として製造費用の低廉化を図る水素吸蔵合金及びその製造方法を提供することを課題とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するため、本発明者等は種々の研究を重ねた結果、 Co の代わりに Fe を使用すると一般には合金中で該 Fe が偏析しやすく、 Al が溶出するという問題があるのを克服し、

CaCu_5 型の結晶構造を有する AB_5 型の水素吸蔵合金において、AがMmであり、BがAl, Mn, Ni, Co, Fe, Cuの中から所定配合とする共に、所定の温度範囲で熱処理することにより、Alの溶出を極めて抑制した、水素吸蔵合金を製造することができるを見出して本発明を完成した。

【0007】かかる知見に基づく、本発明にかかる【請求項1】の水素吸蔵合金の発明は、 CaCu_5 型の結晶構造を有する AB_5 型の水素吸蔵合金であって、AがMm(ミッシュメタル)であり、Bが $\text{Ni}_a \text{Mn}_b \text{Al}_c \text{Co}_d \text{Fe}_e$ であると共に、組成割合が下記関係を有するものであることを特徴とする。但し、 $\text{Ni}_a \text{Mn}_b \text{Al}_c \text{Co}_d \text{Fe}_e$ 中、
 $4.05 \leq a \leq 4.3$ 、
 $0.2 \leq b \leq 0.5$ 、
 $0.25 \leq c \leq 0.4$ 、
 $b + c \leq 0.8$ 、
 $0 \leq d \leq 0.3$ 、
 $0.1 \leq e \leq 0.3$ 、
 $5.1 \leq a+b+c+d \leq 5.3$

【0008】【請求項2】の発明は、 CaCu_5 型の結晶構造を有する AB_5 型の水素吸蔵合金であって、AがMm(ミッシュメタル)であり、Bが $\text{Ni}_a \text{Mn}_b \text{Al}_c \text{Co}_d \text{Fe}_e \text{Cu}_f$ であると共に、組成割合が下記関係を有するものであることを特徴とする。但し、 $\text{Ni}_a \text{Mn}_b \text{Al}_c \text{Co}_d \text{Fe}_e \text{Cu}_f$ 中、
 $4.1 \leq a \leq 4.3$ 、
 $0.2 \leq b \leq 0.5$ 、
 $0.25 \leq c \leq 0.4$ 、
 $b + c \leq 0.8$ 、
 $0 \leq d \leq 0.3$ 、
 $0.1 \leq e \leq 0.3$ 、
 $0.05 \leq f \leq 0.2$ 、
 $0.1 \leq e + f \leq 0.3$ 、
 $5.1 \leq a+b+c+d \leq 5.3$

【0009】【請求項3】の発明は、請求項1又は2において、上記c軸の格子長が $406.4 \sim 407.4 \text{ pm}$ の範囲であることを特徴とする。

【0010】【請求項4】の製造方法の発明は、水素吸蔵合金を加熱溶解し、これを鋳造した後、不活性ガス雰囲気中で熱処理し、下記一般式で表される CaCu_5 型の結晶構造を有する AB_5 型水素吸蔵合金を製造する方法であって、熱処理条件が $1060^\circ\text{C} \sim 1120^\circ\text{C}$ で少なくとも1~6時間であることを特徴とする。

一般式

$\text{MmNi}_a \text{Mn}_b \text{Al}_c \text{Co}_d \text{Fe}_e$

但し、Mmはミッシュメタル、

$4.05 \leq a \leq 4.3$ 、
 $0.2 \leq b \leq 0.5$ 、
 $0.25 \leq c \leq 0.4$ 、

$$b + c \leq 0.8$$

$$0 \leq d \leq 0.3$$

$$0.1 \leq e \leq 0.3$$

$$5.1 \leq a+b+c+d \leq 5.3$$

【0011】【請求項5】の製造方法の発明は、水素吸蔵合金を加熱溶解し、これを鋳造した後、不活性ガス雰囲気中で熱処理し、下記一般式で表される CaCu_5 型の結晶構造を有する AB_5 型水素吸蔵合金を製造する方法であって、熱処理条件が $1060^\circ\text{C} \sim 1120^\circ\text{C}$ で少なくとも1~6時間であることを特徴とする。

一般式

$\text{MmNi}_a \text{Mn}_b \text{Al}_c \text{Co}_d \text{Fe}_e \text{Cu}_f$

但し、Mmはミッシュメタル、

$$4.1 \leq a \leq 4.3$$

$$0.2 \leq b \leq 0.5$$

$$0.25 \leq c \leq 0.4$$

$$b + c \leq 0.8$$

$$0 \leq d \leq 0.3$$

$$0.1 \leq e \leq 0.3$$

$$0.05 \leq f \leq 0.2$$

$$0.1 \leq e + f \leq 0.3$$

$$5.1 \leq a+b+c+d \leq 5.3$$

【0012】

【発明の実施の形態】

【0013】以下、本発明の実施の形態を説明する。

【0014】本発明では、 CaCu_5 型の結晶構造を有する AB_5 型の水素吸蔵合金において、AがMmであり、 $\text{Ni}_a \text{Mn}_b \text{Al}_c \text{Co}_d \text{Fe}_e$ であると共に、組成割合が下記関係を有すると共に、所定の温度範囲で熱処理するようにしたのである。ここで、 $\text{Ni}_a \text{Mn}_b \text{Al}_c \text{Co}_d \text{Fe}_e$ の各組成割合は下記関係を有するものである。すなわち、Niの割合は $4.05 \leq a \leq 4.3$ であり、Mnの割合は $0.2 \leq b \leq 0.5$ であり、Alの割合は $0.25 \leq c \leq 0.4$ であると共にMnとの合計では $b + c \leq 0.8$ であり、Coの割合は $0 \leq d \leq 0.3$ であり、Feの割合は $0.1 \leq e \leq 0.3$ であり、これらの成分の合計は $5.1 \leq a+b+c+d \leq 5.3$ である。

【0015】以下に、各限定の理由を示す。

① Niの割合を $4.05 \leq a \leq 4.3$ とした限定理由
 Niのaの値が 4.05 未満では、出力特性が良好ではないからであり、一方、 4.3 を超えると微粉化特性や寿命特性の劣化認められ、共に好ましくないからである。

【0016】② Mnの割合を $0.2 \leq b \leq 0.5$ とした限定理由

Mnのbの値が 0.2 未満では、プラトー圧力が高くなり、且つ水素吸蔵量が損なわれるからであり、一方、 0.5 を超えると合金の腐食が激しくなり、合金の早期劣化が認められ、共に好ましくないからである。

【0017】③ Alの割合を $0.25 \leq c \leq 0.4$ とした限定理由

A₁のcの値が0.25未満では、水素吸蔵合金放出圧力であるプラトー圧力が高くなり、充放電のエネルギー効率が悪くなるからであり、一方、0.4を超えると水素吸蔵量が少なくなり、共に好ましくないからである。また、MnとA₁との合計をb+c≤0.8としたのは、Mn+A₁のb+cの値が0.8を超える場合では、合金の腐食が激しくなり合金の早期劣化が認められるばかりか、熱処理してもMn、A₁含有の偏析を消失させることができなくなり、合金の耐食性が損なわれてしまうからである。

【0018】④ C_oの割合を0≤d≤0.3とした限定理由

製造コストの低減のために、C_oの添加は全く添加しないか若しくは極微量であることが電気自動車用合金として必要であるからである。

【0019】⑤ Feの割合を0.1≤e≤0.3とした限定理由

Feのcの値が0.1未満では、微粉化特性向上の効果が認められず、一方、0.3を超えると熱処理や鋳造方法の最適化によってもFeの偏析は抑えられなくなり、A₁の溶出を防げなくなり、共に好ましくないからである。

【0020】⑥ 5.1≤a+b+c+d≤5.3の限定理由

理論的にはa+b+c+dは5であるが、組成物によって幅を持たせている。a+b+c+dの値が5.1未満では、単相化せず微粉化や寿命特性劣化が認められ、一方5.3を超えると、水素吸蔵量が損なわれてしまい、共に好ましくないからである。

【0021】また、更なる添加成分としてCuを添加するようにしてもよい。この場合、添加量は0≤f≤0.2、好ましくは0.05≤f≤0.2とすればよい。これは、Cuのfの値が0.2を超えると、水素吸蔵量が損なわれ好ましくないからである。また、FeとCuとの合計を0≤e+f≤0.3としたのは、FeとCuとの総量が0.3を超えると、水素吸蔵量が損なわれるばかりか合金の活性も損なわれてしまい、好ましくないからである。

【0022】本発明の水素吸蔵合金は、c軸の格子長を406.4~407.4pmの範囲であることが好ましい。これは、c軸の格子長が406.4pm未満であると、微粉化特性に劣るのみならず、初期特性（相対磁化率）も低下するからであり、一方c軸の格子長が407.4pmを超えるような水素吸蔵合金の製造には困難性が伴い、水素吸蔵量の大幅な減少となり、共に好ましくないからである。

【0023】本発明の水素吸蔵合金の製造は、上述した合金組成となるように、水素吸蔵合金を秤量、混合し、

例えば誘導加熱による高周波加熱溶解炉を用い、上記水素吸蔵合金原料を溶解して溶湯となす、これを鋳型（例えば水冷型の鋳型）に流し込んで水素吸蔵合金を例えば1350~1550℃で鋳造する。この際の鋳湯温度は1200~1450℃である。次に、得られた水素吸蔵合金を不活性ガス雰囲気（例えばArガス）中で熱処理する。熱処理条件は1060℃~1120℃で少なくとも1~6時間とするのがよい。これは、この温度範囲での熱処理であれば、Feを合金中に均質化させることができるが、1060℃未満での熱処理温度の場合、Feの偏析が多くなり、A₁が溶出して耐微粉化特性が劣化するので、好ましくないからである。また、1120℃を超える場合には、溶解して合金として成り立たず、Feの偏析とは異なる組成の偏析が生じ好ましくないからである。また、この均質化処理の時間は少なくとも1~6時間とし、3時間程度が特に望ましい。

【0024】本発明による水素吸蔵合金は、粉碎後、高出力用アルカリ蓄電池の負極として好適に用いられる。該蓄電池は、初期特性や低温高出力特性が良好で、合金の微粉化による負極の劣化が抑制され、サイクル寿命の長いものとなる。

【0025】

【実施例】以下、本発明の効果を示す実施例を説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0026】【実施例1-1~1-3及び比較例1-1~1-2】Mm、Ni、Mn、A₁、Fe及びC_oを合金組成で下記「表1」に示される合金組成A（MmNi4.15Mn0.45A₁0.30C_o0.2Fe0.1（AB_{5.2}））となるように、各水素吸蔵合金原料を秤量、混合した。この混合物を坩堝に入れて高周波溶解炉に固定し、10⁻⁴~10⁻⁵Torrまで真空にした後、アルゴンガス雰囲気中で加熱溶解し、水冷式銅鋳型に流し込み、1350℃（鋳湯温度1250℃）で鋳造を行い、合金組成Aの合金を得た。

【0027】更に、この合金組成Aの合金をアルゴンガス雰囲気中で、「表2」に示す条件で熱処理（1040℃、1060℃、1080℃、1100℃、1120℃：3時間）を行い、水素吸蔵合金を得た。なお、参考例は従来技術にかかるC_o含有量が高いものであり、参考例1-1はC_o10重量%含有する従来合金、参考例1-2、3はC_o5重量%含有する従来合金の特性を各々示した。各々の特性（格子長、微粉化残存率、電極容量、容量残存率、A₁溶出率）の結果を「表2」に示す。

【0028】

【表1】

表 1

| 合金組成 | Mm | Al | Mn | Ni | Co | Fe | Cu | Abx |
|-----------|----|------|------|------|------|-----|------|-----|
| A | 1 | 0.3 | 0.45 | 4.15 | 0.2 | 0.1 | - | 5.2 |
| B | 1 | 0.3 | 0.45 | 4.05 | 0.2 | 0.1 | 0.1 | 5.2 |
| C | 1 | 0.3 | 0.45 | 4.05 | 0.2 | 0.2 | - | 5.2 |
| D | 1 | 0.3 | 0.5 | 4.2 | 0.2 | - | - | 5.2 |
| E | 1 | 0.3 | 0.5 | 4.2 | 0.2 | 0.1 | - | 5.3 |
| F | 1 | 0.3 | 0.4 | 4.2 | 0.2 | 0.1 | - | 5.2 |
| G | 1 | 0.3 | 0.4 | 4.1 | 0.2 | 0.1 | 0.1 | 5.2 |
| H | 1 | 0.35 | 0.2 | 4.20 | 0.2 | 0.2 | 0.05 | 5.2 |
| 比較例 I | 1 | 0.3 | 0.55 | 4.05 | 0.2 | - | 0.1 | 5.2 |
| 比較例 J | 1 | 0.4 | 0.5 | 4.00 | 0.2 | - | 0.1 | 5.2 |
| 比較例 K | 1 | 0.3 | 0.4 | 3.9 | 0.2 | 0.3 | 0.1 | 5.2 |
| 比較例 L | 1 | 0.3 | 0.3 | 4.4 | 0.2 | - | - | 5.2 |
| 参考例 1-1 | 1 | 0.3 | 0.4 | 3.55 | 0.75 | - | - | 5.0 |
| 参考例 1-2,3 | 1 | 0.3 | 0.45 | 3.95 | 0.4 | - | 0.1 | 5.2 |

【0029】

【表 2】

表 2

| 実施例 比較例 | 熱処理 /°C·Hr | B/A /- | 格子長 a/pm | 格子長 c/pm | 微粉化残 存率/% | 電極容量 /mAh/g | 容量残存 率/% | Al 溶出 率/% |
|------------|---------------|-----------|-------------|-------------|--------------|----------------|-------------|--------------|
| 参考例 1-1 | 1060-3 | 5.0 | 499.1 | 405.6 | 92 | 311 | 97 | 100 |
| 参考例 1-2 | 1060-3 | 5.2 | 500.9 | 406.3 | 93 | 300 | 95 | 95 |
| 参考例 1-3 | 1080-3 | 5.2 | 500.9 | 406.4 | 94 | 298 | 96 | 96 |
| 比較例 1-1 | 1040-3 | 5.2 | 501.2 | 406.1 | 83× | 300 | 88× | 110 |
| 実施例 1-1 | 1060-3 | 5.2 | 501.0 | 406.6 | 93 | 298 | 96 | 98 |
| 実施例 1-2 | 1080-3 | 5.2 | 500.9 | 406.5 | 95 | 296 | 97 | 93 |
| 実施例 1-3 | 1100-3 | 5.2 | 501.0 | 406.5 | 96 | 294 | 97 | 92 |
| 比較例 1-2 | 1120-3 | 5.2 | 501.2 | 406.2 | 85× | 299 | 91 | 113 |

【0030】 [実施例 2-1～2-3 及び比較例 2-1～2-2] 合金組成を上記「表 1」に示される合金組成 B ($MmNi_{4.15}Mn_{0.45}Al_{0.30}Co_{0.2}Fe_{0.1}Cu_{0.1}$ (AB_{5.2})) とし、下記「表 3」に示す条件で熱処理 (1040°C, 1060°C, 1080°C, 1100

0°C, 1120°C: 3時間) を行い、合金組成 B の水素吸蔵合金を得た。各々の特性結果を「表 3」に示す。

【0031】

【表 3】

表 3

| 実施例 比較例 | 熱処理 /°C·Hr | B/A /- | 格子長 a/pm | 格子長 c/pm | 微粉化残 存率/% | 電極容量 /mAh/g | 容量残存 率/% | Al 溶出 率/% |
|------------|---------------|-----------|-------------|-------------|--------------|----------------|-------------|--------------|
| 比較例 2-1 | 1040-3 | 5.2 | 501.5 | 406.2 | 85× | 310 | 88× | 115 |
| 実施例 2-1 | 1060-3 | 5.2 | 501.4 | 406.6 | 92 | 305 | 95 | 93 |
| 実施例 2-2 | 1080-3 | 5.2 | 501.4 | 406.9 | 94 | 309 | 96 | 88 |
| 実施例 2-3 | 1100-3 | 5.2 | 501.3 | 406.8 | 96 | 300 | 96 | 90 |
| 比較例 2-2 | 1120-3 | 5.2 | 501.5 | 406.2 | 86× | 299 | 91 | 105 |

【0032】 [実施例 3-1～3-4 及び比較例 3-1～3-4] 実施例 3-1～3-4 の合金組成を上記「表 1」に示される合金組成 C～H とし、下記「表 4」に示す条件で熱処理を行い、合金組成 C～H の水素吸蔵合金を得た。比較例 3-1～3-4 の合金組成を上記「表 1」に示される合金組成 I～L とし、下記「表 4」に示す条件で熱処理を行い、合金組成 I (Mn の割合 b を 0.

55 とした場合)、J (Ni の割合 a を 4.00 とした場合)、K (Ni の割合 a を 3.9、Fe と Cu の割合 e + f を 0.4 とした場合)、L (Ni の割合 a を 4.4 とした場合) の水素吸蔵合金を得た。各々の特性結果を「表 4」に示す。

【0033】

【表 4】

表 4

| 実施例 比較例 | 熟処理 /°C-Hr | B/A /- | 格子長 a/pm | 格子長 c/pm | 微粉化残 存率/% | 電極容量 /mAh/g | 容量残存 率/% | Al溶出率 /% |
|------------|---------------|-----------|-------------|-------------|--------------|----------------|-------------|-------------|
| 実施例 3-1 | 1060-3 | 5.2 | 501.3 | 406.9 | 94 | 300 | 95 | 95 |
| 実施例 3-2 | 1060-3 | 5.2 | 501.1 | 406.8 | 90 | 320 | 96 | 93 |
| 実施例 3-3 | 1080-3 | 5.2 | 500.7 | 407.3 | 97 | 301 | 97 | 97 |
| 実施例 3-4 | 1080-3 | 5.2 | 500.6 | 406.5 | 91 | 311 | 98 | 92 |
| 実施例 3-5 | 1080-3 | 5.2 | 500.9 | 406.4 | 95 | 305 | 95 | 99 |
| 実施例 3-6 | 1080-3 | 5.2 | 500.4 | 406.3 | 91 | 311 | 92 | 101 |
| 比較例 3-1 | 1060-3 | 5.2 | 502.0 | 406.0 | 75× | 315 | 83× | 180× |
| 比較例 3-2 | 1060-3 | 5.2 | 502.1 | 406.1 | 86× | 295 | 86× | 225× |
| 比較例 3-3 | 1060-3 | 5.2 | 502.0 | 407.4 | 97 | 274× | 97 | 135× |
| 比較例 3-4 | 1060-3 | 5.2 | 501.3 | 406.4 | 55× | 320 | 74× | 155× |

【0034】「表2」～「表4」に示すように、実施例は比較例のものに比べ、格子長、微粉化残存率、電極容量、容量残存率、Al溶出率において、高いレベルにあり、従来のCo10重量%含有水素吸蔵合金（参考例）とほぼ同一水準にあり、アルカリ蓄電池の負極として用いて良好であることが判明した。

【0035】

【発明の効果】以上、実施例と共に説明したように、本発明によれば、Feの偏析を無くして均一な組織にすることにより、Coの代わりにFeの含有量を多くしてもAlの溶出は抑制される。この結果、コバルトの使用割合を極めて少なくし且つ安価なFeを必須として製造費用の低廉化を図ることができる。

フロントページの続き

(51) Int.Cl. 7

識別記号

F I

テ-マコ-ド（参考）

H 0 1 M 4/38

H 0 1 M 4/38

A